

LS ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1980-39085C [22] WPIX Full-text
TI Cationically depositing resin compsns. - prepared by blending
water-dispersible cationic resin with urethane elastomer and hardener.
DC A25 A82 G02
PA (NIOF) NIPPON OILS & FATS CO LTD
CYC 1
PI JP--55052359 A 19800416 (198022)* <--
JP--82059273 B 19821214 (198302)
PRAI 1978JP-0124646 19781012
IC C09D-003-58; C09D-005-40
AB JP 55052359 A UPAB: 19930902 Water-dispersible cationic resin (40-95 weight%) is
blended with urethane elastomer containing 0.2-2.0 mmol/g of the non-volatiles of
terminal boocked isocyanate group and having mol.weight 1,000-10,000 (5-40 weight%)
and a hardener (0-40 weight%). Paint compsns. have thermosetting activity to
provide highly flexible and adhesive coatings.
FS CPI
FA AB
MC CPI: A05-A02; A05-G01E1; A07-A03; A11-B05A; A12-B01A; A12-B01K; G02-A02;
G02-A02G; G02-A02H

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—52359

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 5/40
// C 09 D 3/58
3/72

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
7167—4 J
7167—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月16日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ カチオン電着塗装用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭53—124646

⑰ 出 願 昭53(1978)10月12日

⑱ 発 明 者 古田生春

東京都世田谷区経堂 3—27—3

⑲ 発 明 者 安藤昇

川崎市中原区上小田中909

⑳ 発 明 者 大澤晃

横浜市戸塚区岡津町990

㉑ 出 願 人 日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10
番1号

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

カチオン電着塗装用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

カチオン性水分散性樹脂40～95重量％、不揮発性成分あたり封鎖されたイソシアネート基0.3～2.0 mmol/gを末端に有する分子量1000～10000のウレタンエラストマー5～40重量％および硬化剤0～40重量％からなるカチオン電着塗装用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、可とう性、付着性などにすぐれたカチオン電着塗装用樹脂組成物に関するものである。

カチオン性水分散性樹脂を主成分とするカチオン電着塗料を用いてカチオン電着塗装法によつて塗布される被塗物上に析出する塗膜は、塩基性であることのみならず、被塗物が酸化や表面処理膜の析出を生じ難い陰極であることからすぐれた耐食性をもっている。そのため、カチオン電着塗料には、高度の耐食性が要求される分野での重要性が

増大している。

しかしながら、多くの場合、より高度の耐食性を求めるために、カチオン性水分散性樹脂として、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとから得られるエポキシ樹脂を構成樹脂の主要素として、るために、ビスフェノールAの剛直な分子構造に原因して、塗膜の硬質は大であるが、可とう性、付着性が不十分であるという欠点をもっている。

とくに、単独のカチオン電着塗料の可とう性、

付着性は、硬化直後は良好であつても、耐腐試験後は大幅に低下するし、またカチオン電着塗料・中塗り塗膜・上塗り塗膜からなる結合塗膜の可とう性、付着性も大幅に低下する。

このようなカチオン電着塗料の可とう性、付着性の大幅の低下は、カチオン電着塗料の大きな欠点であつて早急に解決しなければならない問題である。

これらの欠点は、樹脂組成中に、高分子量の直鎖状炭化化合物を導入すれば改良できることは公知であるが、カチオン性水分散性樹脂中に、そのよ

うなものを導入すれば、電着特性に悪い影響を及ぼすため好ましい方法ではない。また、カチオン性水分散性樹脂中に、電着の脱付け時に反応性を示さない熱可塑性の可とう性成分を配合する方法もあるが、電着の耐薬品性、付着性を低下させるため、やはり好ましくない。一方、熱硬化性をもつ可とう性成分は、電着の可とう性、塗料の貯蔵安定性が十分でないという欠点がある。

本発明者らは、以上の現状に鑑み、種々研究の結果、封鎖されたイソシアネート基を末端に有するウレタンエラストマーを配合することによつて、熱硬化性を持ち、可とう性、付着性にすぐれたカチオン電着電着樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

すなわち、本発明は、カチオン性水分散性樹脂40～95重量%、不揮発性成分あたり封鎖されたイソシアネート基0.2～2.0 mmol/gを末端に有する分子量1000～10000のウレタンエラストマー5～40重量%および硬化剤0～40重量%からなるカチオン電着電着樹脂組成

-3-

は、ポリヒドロキシル化合物とポリイソシアネートとの反応によつて得られる。ポリヒドロキシル化合物としては、ポリエーテル類、ポリエステル類などがあげられる。ポリエーテル類としては、たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどのそれぞれの開環重合物または共重合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールなどのそれぞれの縮合物または共縮合物があげられ、ポリエステル類としては、ジオール（上記のジオールのほか、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジオールも含まれる）と二塩基酸類（たとえばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸）との縮合反応物があげられる。またポリイソシアネートとしては、1分子中に2個のイソシアネート

-5-

特開昭55-52359 (2)

物に属するものである。

本発明において用いられるカチオン性水分散性樹脂としては、酸で中和した塩基性高分子化合物を成分とする電解質であつて、たとえば樹脂骨格中に多数のアミノ基を有するエポキシ系、アクリル系、ポリウレタン系、ポリブタジエン系などの樹脂を酸で中和、水溶化したものがあげられる。

このカチオン性水分散性樹脂は、40～95重量%になるように用いるものであり、40重量%未満である場合は電着の硬皮、耐薬品性、耐食性、水分散性に悪影響を及ぼし、また95重量%を超える場合は本発明の効果が得られない。

本発明において用いられる不揮発性成分あたり封鎖されたイソシアネート基0.2～2.0 mmol/gを末端に有する分子量1000～10000のウレタンエラストマーとしては、イソシアネート基を末端に有するプレポリマーと活性水素を有する化合物とを反応させてプレポリマーのイソシアネート基を封鎖したものがあげられる。

イソシアネート基を末端に有するプレポリマー

-4-

ト基を有する芳香族または脂肪族であるもの、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、カプロン酸メチル2,6-ジイソシアネート、シクロヘキササン1,4-ジイソシアネートなどがあげられる。

活性水素を有する化合物としては、水酸基を有する3級アミン、たとえばジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン；アルコール類、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル；フェノール性水酸基を有する化合物、たとえばフェノール、クレゾール；オキシム類、たとえばアセトオキシム、メチルエチルケトオキシム；ラクタム類、たとえばγ-カプロラクタム、γ-カプロラクタム、δ-バレロラ

-6-

クテムなどがあげられる。

この不揮発性成分あたり封鎖されたイソシアネート基 $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ を末端に有する分子量 $1000 \sim 10000$ のウレタンエラストマーは、不揮発性成分あたり封鎖されたイソシアネート基が $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であり、分子量が $1000 \sim 10000$ であることによつて、得られる塗膜に可とう性、付着性を付与することができるものであるが、カチオン電着塗装用樹脂組成物中 $5 \sim 40$ 重量% になるように用いるものであり、 5 重量% 未満である場合は、塗膜の可とう性、付着性の改良効果が少なく、また 40 重量% を超える場合は、塗膜の硬さ、耐薬品性、耐食性に悪影響を及ぼす。

本発明において用いられる硬化剤としては、たとえばメラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、プロプタイソシアネートなどがあげられる。これらの硬化剤は、上記ウレタンエラストマーと同様 $0 \sim 40$ 重量% になるように用いるものであり、 40 重量%

- 7 -

シエル社の商標) 4230 部、エビコート 1001 (ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応によつて得られたエポキシ当量 $450 \sim 500$ のエポキシ樹脂、シエル社の商標) 377 部を入れ、エチレングリコールモノブチルエーテル 606.0 部を加えて溶解した後、窒素ガス気流中、 40°C に於いてジエチルアミン 29.2 部、モノエタノールアミン 80.0 部を滴下した後、 50°C で 1 時間、ついで 80°C で 4 時間反応させてカチオン性水分散性樹脂のワニスを得た。

ウレタンエラストマー：

反応容器にテトラヒドロフランの開環重合物と $2,4$ -トリレンジイソシアネートとの反応によつて得られた末端にイソシアネート基 0.69 mmol/g を有するプレポリマー 1450.0 部を入れ、酢酸エチル 520.0 部を加えて溶解した後、窒素ガス気流中、 20°C に於いてジメチルエタノールアミン 80.0 部、トリエタノールアミン 150.0 部を滴下した後、 50°C で 1 時間、ついで 80°C で 1.5 時間反応させて分子量約 8000 のウレタンエラ

- 8 -

を超える場合は、塗膜の平滑性が害される。

本発明のカチオン電着塗装用樹脂組成物は、通常の電着塗料に用いられる着色剤、防錆顔料、充てん剤、顔料剤、分散用樹脂および溶剤などを加えて通常の塗料用分散機を用いて分散混合してカチオン電着塗料とすることができる。

本発明のカチオン電着塗装用樹脂組成物からつくられたカチオン電着塗料は、未処理鋼板、処理鋼板、真ちゆう板、銅板、アルミニウム板などの被塗物に通常のカチオン電着塗装方法によつて塗装した後、 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ で $10 \sim 40$ 分間焼付ければ可とう性、付着性などにすぐれた硬化塗膜を得ることができる。

つぎに、実施例、比較例を示すが、例中にみける部は重量部、% は重量% である。

実施例 1

カチオン性水分散性樹脂：

反応容器にエビコート 828 (ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応によつて得られたエポキシ当量が $182 \sim 194$ のエポキシ樹脂、

- 8 -

ストマーを得た。

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料：

上記のカチオン性水分散性樹脂のワニス 234.0 部、上記のウレタンエラストマー 26.6 部、プロプタイソシアネート 12 -エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した $80/20$ TDI 溶液 ($2,4$ -トリレンジイソシアネート 80 部と $2,6$ -トリレンジイソシアネート 20 部との混合物 80 部と酢酸エチル 20 部とを混合したもの、以下同様) 50.0 部、酢酸 0.4 部、二酸化チタン 46.0 部、カーボンブラック 1.0 部、珪酸アルミニウム 13.0 部、脱イオン水 517.6 部をボールミルで 20 時間分散した。

ついで、脱イオン水 1000.0 部を加えて不揮発分 13 % の電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板 (防銹) に 200 V で 2 分間の電着塗装を行つた後、 180°C で 20 分間焼付けて硬化塗膜 (塗膜厚 21μ) を得た。

この硬化塗膜の性能を第 1 表に示した。

- 10 -

実施例 2

ウレタンエラストマー:

反応容器にポリエスナルと2,4-トリレンジイソシアネートとの反応によつて得られた末端にイソシアネート基1.50 mmol/l/gを有するプレポリマー667.0部を入れ、酢酸エチル204.0部を加えて溶解した後、窒素ガス気流中、50℃においてn-ブタノール148.0部、ジブチルチンジラウレート1.5部酢酸エチル溶液6.7部を滴下した後、50℃で1時間、ついで80℃で4時間反応させて分子量1500のウレタンエラストマーを得た。

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料:

実施例1のカチオン性水分散性樹脂のワニス200.0部、上記のウレタンエラストマー53.4部、ブツクイソシアネート(2-エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した80/20TDI溶液)50.0部、酢酸6.4部、二酸化チタン46.0部、カーボンブラック1.0部、珪酸アルミニウム13.0部、脱イオン水617.6部をボ

-11-

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板(陰極)に240Vで2分間の電着塗装を行つた後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜(塗膜厚20μ)を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

実施例 4

カチオン性水分散性樹脂:

反応容器にビスフェノールA365.0部、エピコート828(シエル社の商標)752.0部を入れ、窒素ガス気流中、160℃で1.5時間反応させた。ついで、反応生成物を130℃まで冷却した後、エチレンジグリコールモノエチルエーテル776.0部を加えて100℃まで冷却した。ついで、ジメチルエタノールアミン49.8部、乳酸60.4部、脱イオン水353部を加えて90~100℃で2時間反応させてカチオン性水分散性樹脂のワニスを得た。

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料:

上記のカチオン性水分散性樹脂のワニス200部、実施例1のウレタンエラストマー53.3部、

-12-

-ルミルで20時間分散した。

ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板(陰極)に180Vで2分間の電着塗装を行つた後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜(塗膜厚20μ)を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

実施例 3

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料:

実施例1のカチオン性水分散性樹脂のワニス200.0部、実施例1のウレタンエラストマー66.6部、ブツクイソシアネート(2-エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した80/20TDI溶液)37.5部、酢酸6.4部、二酸化チタン46.0部、カーボンブラック1.1部、珪酸アルミニウム13.1部、脱イオン水617.6部をボールミルで20時間分散した。

ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の電着塗料を得た。

-12-

ブツクイソシアネート(2-エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した80/20TDI溶液)50.0部、二酸化チタン46.0部、カーボンブラック1.0部、珪酸アルミニウム13.0部、脱イオン水624.0部をボールミルで20時間分散した。ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板(陰極)に220Vで2分間の電着塗装を行つた後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜(塗膜厚21μ)を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

実施例 5

カチオン性水分散性樹脂:

反応容器にビスフェノールA365.0部、エピコート828(シエル社の商標)752.0部を入れ、窒素ガス気流中、160℃で1.5時間反応させた。ついで、反応生成物を130℃まで冷却した後、エチレンジグリコールモノエチルエーテル776.0部を加えて室温まで冷却して得

-14-

られたものに、ブロッタイソシアネート（別の反応容器に2.4-トリレンジイソシアネート34.8.4部、ε-カプロラクタム22.6.6部を入れ、窒素ガス気流中、50℃で5時間反応させて得られた反応生成物にエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート35.3.0部を加えたもの）を添加。窒素ガス気流中で加熱、50℃以下でイソシアネート基の赤外線吸収スペクトルが検出されなくなるまで反応させた。ついで、100℃になるまで加熱し、ジメチルエタノールアミン4.9.8部、乳白50.4部、脱イオン水35.3部を加えて90～100℃で2時間反応させてカチオン性水分散性樹脂のワニスを得た。

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料

上記のカチオン性水分散性樹脂のワニス22.5.0部、実施例2のウレタンエラストマー⁷5.0部、二酸化チタン4.6.0部、カーボンブラック1.0部、珪酸アルミニウム1.3.0部、脱イオン水62.4.0部をボールミルで20時間分散した。ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の

-15-

2μ)を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

比較例 2

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料

実施例4のカチオン性水分散性樹脂のワニス26.6.0部、ブロッタイソシアネート（2-エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した80/20TDI溶液）50.0部、二酸化チタン4.6.0部、カーボンブラック1.0部、珪酸アルミニウム1.3.0部、脱イオン水62.4.0部をボールミルで20時間分散した。ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板（陰極）に240Vで2分間の電着塗装を行った後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜（塗膜厚20μ）を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

-17-

電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板（陰極）に240Vで2分間の電着塗装を行った後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜（塗膜厚20μ）を得た。

この硬化塗膜の性能を第1表に示した。

比較例 1

カチオン電着塗装用樹脂組成物および電着塗料

実施例1のカチオン性水分散性樹脂のワニス26.6.0部、ブロッタイソシアネート（2-エチルヘキサノールでイソシアネート基を完全に封鎖した80/20TDI溶液）50.0部、酢酸6.4部、二酸化チタン4.6.0部、カーボンブラック1.0部、珪酸アルミニウム1.3.0部、脱イオン水61.7.6部をボールミルで20時間分散した。ついで、脱イオン水1000.0部を加えて不揮発分13%の電着塗料を得た。

この電着塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板（陰極）に220Vで2分間の電着塗装を行った後、180℃で20分間焼付けて硬化塗膜（塗膜厚2

-16-

第 1 表

試験項目	試験方法	実 施 例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
一 次 物 性	耐摩耗性	三 度 ユ ユ	2H	2H	H	3H	3H	3H	4H		
	耐熱性	ガラス転移、モロハン テープ試験法	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	可とう性	メロハン試験、mm	5	5	5	5	5	5	3	1.5	
	耐衝撃性	折り曲げ試験 (10mm)	良	良	良	良	良	良	良	不良	不良
二 次 物 性	耐摩耗性	三 度 ユ ユ	2H	2H	H	3H	3H	3H	4H		
	耐熱性	ガラス転移、モロハン テープ試験法	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	可とう性	メロハン試験、mm	5	4.5	4	5	5	5	3.2	0.7	
	耐衝撃性	折り曲げ試験 (10mm)	良	良	良	良	良	良	不良	不良	
	耐熱衝撃性	デュボニエ試験法 (500℃, 15分)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.0	1.0	

注) 一次物性とは、焼付(180℃, 20分間)後の物性のことをいい、二次物性とは、焼付(180℃, 20分間)後、硬化100%、65℃で3日間放置後の物性のことをいう。

特許出願人 日本油断株式会社

-18-